

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **54-009694**

(43)Date of publication of application : **24.01.1979**

(51)Int.Cl.

G01N 27/16

(21)Application number : **52-074706**

(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(22)Date of filing : **22.06.1977**

(72)Inventor : **IGA ATSUSHI
TORII ETSUKO
AYUSAWA MASATAKE
SHITAYA TAKEO
MATSUOKA MICHIO**

(54) PRODUCTION OF INFLAMMABLE GAS DETECTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gas detecting element which correctly senses gases of a wide range including methane gases stably over a long period of time with good volume productivity by coating and baking the rhodium-contained catalyst paste containing boehmite (ϒ-Al₂O₃,H₂O) on a resistor thereby forming an oxide catalyst layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

公開特許公報

昭54—9694

⑤Int. Cl.²
G 01 N 27/16

識別記号

⑥日本分類
113 J 1
113 C 12
113 K 33庁内整理番号
6928—2G

④公開 昭和54年(1979)1月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤可燃性ガス検知素子の製造方法

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑦特 願 昭52—74706

⑦発 明 者 下谷毅夫

⑧出 願 昭52(1977)6月22日

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑨発 明 者 伊賀篤志

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

同

松岡道雄

同

鳥居悦子

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑩出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

同

鮎沢正剛

⑪代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

可燃性ガス検知素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 耐熱性絶縁基体上に白金抵抗層を形成し、さらにその上に電気的絶縁層を形成して抵抗体を構成し、この抵抗体上に、ロジウム含有触媒ペーストを塗布して焼きつけることにより、酸化触媒層を形成することを特徴とする可燃性ガス検知素子の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項の記載において、ロジウム含有触媒ペーストがペーナイト(γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)をも含むことを特徴とする可燃性ガス検知素子の製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項の記載において、ロジウム含有触媒ペーストがアルミナ(Al_2O_3)とペーナイト(γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を含むことを特徴とする可燃性ガス検知素子の製造方法。

(4) 特許請求の範囲第1項の記載において、ロジウム含有触媒ペーストがボロンナイトライド

(BN)とペーナイト(γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を含むことを特徴とする可燃性ガス検知素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、広範囲の種類可燃性ガスに感応する接触燃焼方式の可燃性ガス検知素子を、量産性よく、製造することのできる方法に関するものである。

近年都市ガスの天然ガス化が進むにつれて、家庭でのメタンガスの消費量が増してきている。それに伴って、防災の面から、これらの広範囲の種類可燃性ガスに正しく感応する可燃性ガス検知素子が要求されるようになってきた。すなわち、従来普及している可燃性ガス検知素子は、ある種のガスに対してはよく感応するけれども、特殊なガスに対しては感応しにくいというガス選択性をもっている。そのため、メタンガスを含む広範囲のガスに対して、長期間、安定して、正しく感応する普及型の可燃性ガス検知素子が必要とされるようになってきている。

本発明は、これらの性能を有する可燃性ガス検知素子を、接触燃焼方式で、しかも量産性よく製造することによって、安価に提供しようとするものである。

従来市販されている接触燃焼式可燃性ガス検知素子として、白金細線をフィラメント状に加工し、このフィラメント部分をアルミナなどで被覆し、さらにその被覆層の表面に酸化触媒を付着させた構造のものがある。この素子を用いた可燃性ガス検知装置は、一般に以下のような構造をしている。すなわち、1対の白金細線フィラメントと、それに比べて抵抗値の大きな2個の抵抗とでホイートストンブリッジを構成する。1対の白金細線フィラメントの一方を可燃性ガス検知素子として、また他方を補償素子として使用する。補償素子は、可燃性ガスに接触したときに温度上昇しないように酸化触媒をもたないか、または酸化触媒を有するときにはその酸化触媒上に可燃性ガスが到達しないように密閉構造をとっている。そして、1対のフィラメントが直列接続となるように電流を流

して、素子の温度を 200°C ～ 500°C の範囲内に保持する。可燃性ガスが存在しないとき、このブリッジが平衡を保つように、あらかじめその抵抗を調節しておく。検知素子に可燃性ガスが接触することによってガスが燃焼し、検知素子の温度が上昇すると、検知素子の抵抗値が増加し、ブリッジの平衡が破れて電圧が発生する。この電圧を増巾して、警報を発しさせたり、あるいはガス源の弁を閉じたりするなどの信号とする。

従来より用いられてきた接触燃焼式のガス検知素子は、一般に炭素数の多い炭化水素に感応しやすいけれども、メタンガスやエタンガスに対しては感応しにくいという性質をもっている。メタンガスによく感応するためには、触媒の動作温度を高めることが必要となる。しかし、この方法は素子の寿命の点からみて好ましいとは言えず、また電力消費の点からも低温動作が望まれる。また、従来のガス検知素子においては、あらかじめアルミナなどの担体を白金コイル上に焼きつけておき、さらに、触媒金属の塩化物などを担体上に含浸付

着させて、熱分解あるいは還元することにより酸化触媒を付着させていたが、これらの方法ではハロゲンなどのイオンを完全に取り除くことが困難である。そのため、長時間の使用に対して、特性劣化を生じさせる原因となっていた。

本発明によれば、これらの問題点を解決した接触燃焼式のガス検知装置用素子を製造することができるものである。

すなわち、第1に本発明では、白金抵抗体として、従来の白金線コイル式のものにかえて、耐熱性絶縁基板の上に白金膜を形成してなる白金膜抵抗体を用いる。接触燃焼式の可燃性ガス検知装置の検知出力を大きくするためには、ガス検知素子のガス燃焼による温度上昇が大きいこと、白金抵抗体の温度係数が大きいこと、および白金抵抗体の抵抗値が高いことなどが必要である。まず燃焼による温度上昇を大きくするためには、ガス検知部の熱容量を小さくすればよい。また、白金の温度係数を高くするためには、白金の純度を高くすればよい。そして、白金抵抗体の抵抗値を高める

ためには、白金線を細くするか、または長くすることが望ましい。しかるに、従来のように白金線コイルを用いる場合には、熱容量を小さくするためと、抵抗値を高くするためには白金線を細くしなければならない。白金線を細くすると、当然のことながら変形しやすくなり、また機械的強度が小さくなって、均一の特性的なものが得られにくくなる。白金は、純度が高くなるとやわらかくなる性質をもっており、変形しやすくなるため、白金線コイルの場合には高純度白金を用いることが困難である。一方、前述したように、薄膜または厚膜方式で白金抵抗体を構成した場合には、これらの問題を容易に解決することができる。さらに、また、薄膜または厚膜方式の白金抵抗体の場合には、同一特性の検知素子を同時に多数作製することができ、量産性が非常によい。そして、素子を同時に多数作ることができるということは、接触燃焼式ガス検知装置にとって必要な1対の素子、すなわち検知素子を補償素子との特性をそろえることも容易にする。

これらの白金膜抵抗体は、高純度白金を、耐熱性の薄板、細線、円筒、あるいは繊維束などの形状を有する電気絶縁基体の上に付着して構成される。電気絶縁基体上に白金を付着させる方法としては、白金粉末と金属酸化物粉末と溶剤とを混合してペーストとし、このペーストを塗布して焼きつける方法、白金化合物を塗布または含浸させたのち、分解または還元して白金膜を得る方法、真空蒸着法など、各種の方法がある。なお白金膜上には後述する酸化触媒を電気的に絶縁するために絶縁膜を形成する。

第二に本発明を特徴づけるものは、あらかじめ安定なロジウム系の触媒を作っておいて、これを含むペーストを、白金膜抵抗体の上に塗布または印刷し、焼きつけることによって、酸化触媒層を形成することである。ロジウム金属またはロジウム酸化物の触媒は、比較的低い温度で、メタンガスやエタンガス、イソブタンガスなどを酸化する触媒能力をもち、これらの単一組成の可燃性ガスを含む場合にも、また複雑な組成の混合ガス中の

可燃性ガスを正しく評価できる能力をもつ。

ところが、従来の接触燃焼式ガス検知素子では、白金コイルを包むようにアルミナなどの担体を形成したのち、その担体上に白金やパラジウムの化合物塩を含浸付着させ、しかるのちに、これらの塩を分解または還元して酸化触媒を形成している。これらの塩を分解または還元する方法では、微量のイオンが触媒粉体中に残る可能性があり、これら残存イオンが長時間の通電加熱のうちに触媒を劣化させる危険性があった。しかるに、本発明の方法に従って十分に精製された触媒を用いる場合には、かような危険性はない。なお、ロジウムを含むペーストには、焼きつけられる触媒層を強化する目的でアルミナゾルなどの接着剤を少量加えておくことが望ましい。

以下、実施例にもとづいて、本発明についてさらに詳しく説明する。

〔実施例1〕

粉末白金（純度99.99%，平均粒径0.5 μ m）5.0g、高融点ガラス1.0g、テレピン油0.97

cc、およびエチルセルローズ0.15ccを、フーバーラーで混練して、ペースト状にした。これをインクとして、ステンレススチール製の、200メッシュ、厚さ40 μ mのスクリーンを用いて、30mm×30mm×0.15mmのアルミナ基板上に印刷した。印刷後、100℃の温度で30分間乾燥し、さらに空気中において1100℃の温度で6時間熱処理した。冷却後、印刷した白金層上に、巾0.8mm、8mm間隔で、金ペーストをスクリーン印刷して金線条を形成し、800℃の温度で2時間熱処理した。次に、この金線条の中央を、線条の方向に切断し、さらにこれと直角の方向に巾0.3mmに切断した。このようにして得られた抵抗体素子1は、第1図(A)に示すように、7.8mm×0.3mm×0.15mmの大きさのアルミナ基板2の一つの面に白金層3が印刷されており、その両端に0.3mm×0.3mmの金電極4が印刷された構造のものである。その両端の金電極4にそれぞれ50 μ m径の太さの金線5を熱圧着して取りつけた。それから、第1図(B)に示すように、金線5の他端

を、ステム6に埋設した1対のステンレススチール製のピン7にそれぞれ溶接した。次に、抵抗体素子1の中央部分に、ペーマイト(γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)をポリエチレングリコールに分散させたものを塗布し、それを加熱してアルミナ層8とした。

酸化触媒層は次のようにして形成した。すなわち、塩化ロジウム($\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2.6gに水200ccを加えて溶解した。そしてこれに12規定の水酸化ナトリウム溶液100ccを加えよく攪拌しながら、30%ホルムアルデヒド(HCHO)水溶液300ccを加えて、還元法によって、金属ロジウム微粉末を沈殿させた。次に、この沈殿粉末を10回洗浄してから乾燥させて、ロジウム触媒を得た。このロジウム触媒粉末にペーマイト(γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)とポリエチレングリコールを加えて、フーバーラーを用いてペースト状にした。このペーストを先述のアルミナ層8の上に塗布し、電極4、4間に電流を流して徐々に温度を高め、溶剤を飛散させて強固な酸化触媒層9を作製した。

一方、補償素子については、先に切断して得た抵抗体素子1の中央部に、アルミナゾルをポリエチレングリコールに分散させたものを塗布し、抵抗体素子1に通電して、その溶剤を飛散させてアルミナ層を作製したものを使用した。

双方の素子にステンレススチール製の金網10をかぶせた。

これらの1対の素子と、1対の10KΩの抵抗器と、抵抗調整のための2KΩの可変抵抗器とで、ブリッジを構成した。このブリッジの両端に2.5Vの直流電圧を印加し、可変抵抗器を調節して平衡させてから、メタンガスを含む空気中において、第2図実線に示すような濃度-出力特性が得られた。また、イソブタンガスを含む空気中において、第2図破線に示すような、濃度-出力特性が得られた。なお、2.5Vを印加した場合の一つの素子の抵抗値は、約3.7Ωであった。

このブリッジを電圧を印加したまま室内に放置し、定期的に0.5容量%メタンガス含有空気中でブリッジ出力の変動を調べたところ、第3図実

を塗布し、1000℃の温度で1時間焼きつけて、電極とした。この電極間の石英管表面に、溶液18中に白金に換算して1.0%を含む塩化白金酸水溶液を塗布し、80~90℃の温度で乾燥したのち、700℃の温度で塩化白金を分解した。塩化白金の塗布、乾燥、焼きつけを、抵抗値が希望する値になるまで10数回繰返した。次に、50μmの金線を電極につけたのち、実施例1と同じ方法で、抵抗体の外にアルミナ層を形成し、検知素子と補償素子とを作製した。なお、酸化触媒としては、塩化ロジウム($\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と塩化白金酸(H_2PtCl_6)とを、Rh金属およびPt金属に換算してそれぞれ0.7%および0.3%含有する水溶液200ccを作り、実施例1と同じ方法で酸化触媒とし、これをペースト化して用いた。この検知素子についても、実施例1の場合と同様の、優れた特性を示すことが確認された。

〔実施例4〕

実施例1において、酸化触媒層を形成するための触媒ペーストに、酸化触媒と溶剤の外に、少量

線で示すように安定していた。また0.2容量%イソブタン含有空気中でのブリッジ出力は、第3図点線で示すようにほとんど一定していた。なお、この方法で作製した各素子の抵抗値はよくそろっており、同時に多数の対を構成することができた。

〔実施例2〕

実施例1と同じ方法で金属ロジウム粉末を作製し、これに空気中で700℃、2時間の熱処理を施して、酸化ロジウム(Rh_2O_3)の触媒を得た。この触媒にアルミナ粉末、アルミナゾルおよびポリエチレングリコールを加えてペースト化し、実施例1と同じ方法で、検知素子を作製し、ブリッジを構成した。このブリッジの両端に2.5Vの直流電圧を印加したときのメタンガスおよびイソブタンガスに対する濃度-出力電圧の関係を第4図に示す。図中、実線はメタンガスの、また点線はイソブタンガスの場合である。

〔実施例3〕

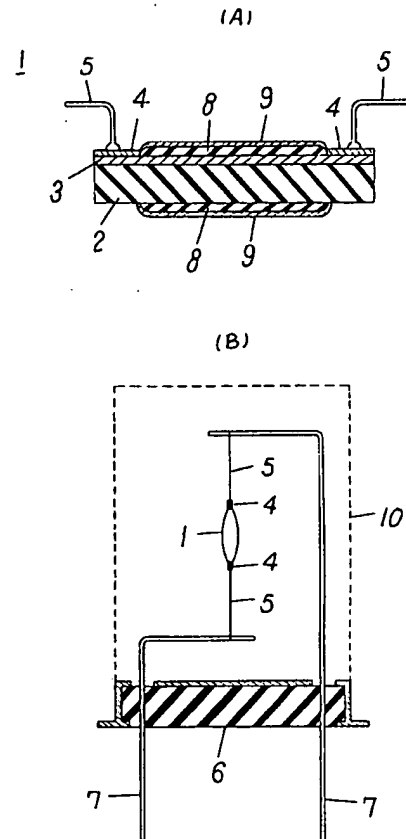
外径300μm、内径150μmの石英ガラス製管の表面に巾0.6mmで8mm間隔に白金ペースト

の酸化アルミニウム(Al_2O_3)とペー-マイト($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、または、少量のボロンナイトライド(BN)とペー-マイト($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を添加しておく、加熱焼きつけの際に触媒層の収縮が小さく、形成される酸化触媒層がさらに強固であるという好ましい結果が得られた。

これについても、実施例1と同様に優れたガス感応特性と安定性を示すことが確認された。

以上説明してきたように、本発明の方法によれば、得られた接触燃焼式可燃性ガス検知素子の白金抵抗の温度係数が大きく、また、出力電圧が高いこと、同時に特性のそろった素子を多数個作製できるため、検知素子と補償素子の対を作ることが容易であり、また装置にする場合には特性のそろったものが作り易いこと、素子が広範囲の種類可燃性ガスに対して適正な感応をすること、あらかじめ安定な触媒を作っておいて、これを使用するため、素子が長寿命で信頼性が高いことなど優れた特徴が得られ、量産性、普及性に富んだ素子を作れることがわかる。なお、実施例では、通

第 1 図



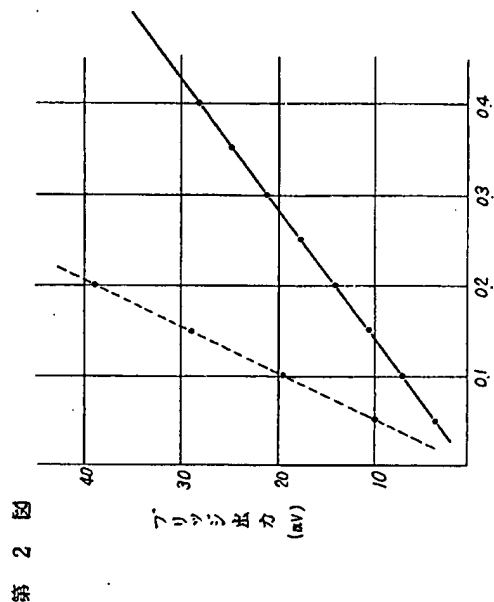
15.
 常ガス検知素子に感応しやすいイソブタンガスと、感応しにくいメタンガスの二種類のガスについて、濃度-出力特性および寿命特性をあげて説明したが、この方法で作られた素子はこれらの他の可燃性ガスたとえばエタンガス、水素、アルコール、アセトンなどに対してもよく感応し、その際の出力電圧は濃度に比例して上昇する。また、これらのガスに対する出力の大きさは分子燃焼熱でかなりよく説明することができる。

4. 図面の簡単な説明

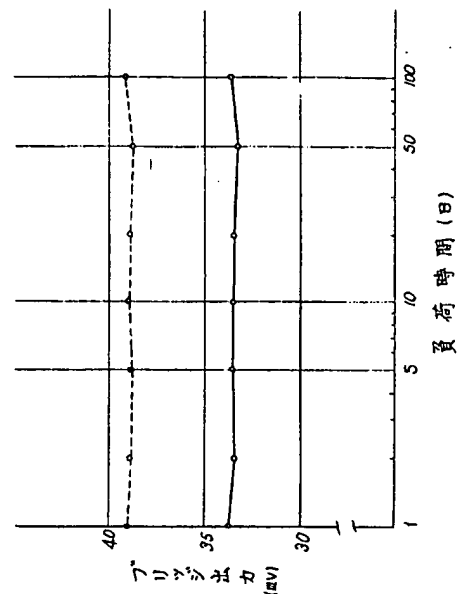
第1図は本発明にかかる方法で作られる可燃性ガス検知素子の一例を示し、同図(A)はその要部断面図、同図(B)は素子断面図である。第2図、第3図および第4図はそれぞれ実施例による素子の特性を示す図である。

1……素子、2……アルミナ基板、3……白金層、4……金電極、5……金線、8……アルミナ層、9……酸化触媒層。

代理人の氏名 弁理士 中尾 敏 男 ほか1名



第 3 図



第 4 図

